

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-268267

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/10

(21)Application number : 2001-067580

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.2001

(72)Inventor : MATSUDA HIROAKI
SASAKI FUMIHIRO
IWAMOTO YASUTAKA
YAGI SHINICHIRO
HIGUCHI HIROTO
HASEGAWA HISAMI
SUGIYAMA AKIYOSHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING DEVELOPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a developer which exhibits particularly superior stability of the triboelectrically charged state, does not contaminate a developer support and gives stable image quality as a developer using a low temperature fixable toner.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing developer comprises a black toner with fine particles stuck to the surface and a carrier, the number average molecular weight of the toner is $\leq 3,000$ and the value α , calculated from the concentrations, specific gravities and weight average particle diameters of the toner and the carrier by the equation

$\alpha = [T_c / (100 - T_c)] (\rho_1 / \rho_2)^{1/2} (\gamma_1 / \gamma_2)^{1/4}$ is 0.35-0.80. In the equation, T_c is the concentration (wt.%) of the toner; ρ_1 is the true specific gravity of the toner, ρ_2 is the true specific gravity of the carrier; γ_1 is the weight average particle diameter (μm); and γ_2 is the weight average particle diameter (μm) of the carrier.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-268267

(P2002-268267A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 G 9/08

9/10

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

9/10

テ-マ-ト* (参考)

2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-67580 (P2001-67580)

(22) 出願日 平成13年3月9日 (2001.3.9)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 松田 浩明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 佐々木 文浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、低温定着トナーを使用する現像剤において、特に優れた摩擦帯電の安定性を示し、現像剤担持体汚染がなく、安定した画像品質が得られる現像剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 表面に微粒子を付着させた黒色トナーと*

$$\alpha = [Tc / (100 - Tc)] (\rho 2 / \rho 1) (\gamma 2 / 4 \gamma 1) \quad (1)$$

[但し、Tcはトナー濃度(重量%)を、 $\rho 1$ はトナーの真比重を、 $\rho 2$ はキャリアの真比重を、 $\gamma 1$ はトナー

* キャリアで構成され該トナーの数平均分子量が3,000以下であり、該トナーと該キャリアの濃度、比重及び重量平均粒径から下記式(1)で計算される α 値が0.35~0.80であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

の重量平均粒径(μm)を、 $\gamma 2$ はキャリアの重量平均粒径(μm)を表している]その他1項ある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に微粒子を付着させた黒色トナーとキャリアで構成され該トナーの数平均分子量が3,000以下であり、該トナーと該キャリアの濃度、比重及び重量*

$$\alpha = [Tc / (100 - Tc)] (\rho 2 / \rho 1) (\gamma 2 / 4 \gamma 1) \quad (1)$$

〔但し、Tcはトナー濃度（重量％）を、 $\rho 1$ はトナーの真比重を、 $\rho 2$ はキャリアの真比重を、 $\gamma 1$ はトナーの重量平均粒径（ μm ）を、 $\gamma 2$ はキャリアの重量平均粒径（ μm ）を表している〕

【請求項2】 $\gamma 2 \leq 55$ であることを特徴とする請求項1に記載する静電荷像現像用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電記録に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等で使われる現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、省エネの気運から電子写真の分野でも省エネへの取り組みが盛んになってきた。電子写真複写機またはプリンターでは、最も定着装置に電力供給が必要となっている。該定着部での省電力化のために、低温でも定着可能な現像剤の必要性が急務となっている。しかし、該低温タイプのトナーには、以下のような問題点があり、それらは未だ解決されていない。トナーとしての付着力が強く、現像剤担持体への汚染が発生し※

$$\alpha = [Tc / (100 - Tc)] (\rho 2 / \rho 1) (\gamma 2 / 4 \gamma 1) \quad (1)$$

〔但し、Tcはトナー濃度（重量％）を、 $\rho 1$ はトナーの真比重を、 $\rho 2$ はキャリアの真比重を、 $\gamma 1$ はトナーの重量平均粒径（ μm ）を、 $\gamma 2$ はキャリアの重量平均粒径（ μm ）を表している〕

【0005】本発明の現像剤は、前記の α 値が0.35～0.80、好ましくは、0.35～0.60の範囲となるように調整されており、現像剤中のキャリアの全表面をトナーで完全に占有していない状態であることを特徴とする。前記構成にすることで、トナーが現像剤収容室に補給されてもキャリア表面の空いているスペースで十分に摩擦帯電させることができる。

【0006】本発明のトナーは数平均分子量が3,000以下であり低温定着タイプとなっている。前記トナーは一般的にトナーのひよ面の付着力が大きい傾向がある。該トナーは仮に流動性向上剤の量を増やしても該トナー表面が著しく柔らかい為、現像剤がかくはんされるやいなやすぐに埋没してしまい該流動性向上剤による付着力低減効果は見られない。該低温定着トナーは付着力が極めて大きい為、もし現像剤の摩擦帯電量が低下し、キャリアとトナーとの静電引力が減少した場合、一旦、現像剤担持体に弱帯電量のトナーが付着してしまうと付着したままになり易い。その結果、現像剤担

* 平均粒径から下記式（1）で計算される α 値が0.35～0.80であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

※ やすい。トナー化したときの粉体流動性が悪く、速やかかつ適切な摩擦帯電が難しい。画像品質の経時および環境安定性に劣り、現像剤の寿命が短い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温定着トナーを使用する現像剤において、特に優れた摩擦帯電の安定性を示し、現像剤担持体汚染がなく、あていした画像品質が得られる現像剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、請求項1では表面に微粒子を付着させた黒色トナーとキャリアで構成され、該トナーの数平均分子量が3,000以下であり、該トナーと該キャリアの濃度、比重及び重量平均粒径から下記式（1）で計算される α 値が0.35～0.80であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤が提供される。

持体に絶縁性のトナーが付着した場合、現像バイアスが効きにくく、現像能力が低下し、かつカブリが増加するといった現象が発生する。このような理由から、数平均分子量が3,500以下のトナーを取り扱う場合、摩擦帯電の経時環境安定性には特に留意すべきである。

【0007】摩擦帯電の経時環境安定性の為には、前述したようにキャリア表面上に絶えず補給トナーを帯電させるスペースを必要とする。本発明では、その条件を α 値が0.35～0.80であると規定した。ここで、 α 値が0.80を越えると、補給トナーが、装置内の現像剤と適正な摩擦帯電を行うことができず、スリーブ汚染、画像濃度の低下およびカブリの増大が発生しやすい。一方、 α 値が0.35未満である場合、スリーブ汚染は発生しないものの、現像剤中のトナー含有量が少なく、画像濃度が得られにくい。

【0008】本発明では、前述した現像剤担持体上のトナー付着を改善するもう一つ的手段としてキャリア上の摩擦帯電可能な表面積を大きくすることを挙げている。このことは、本発明の第二の発明に該当し、現像剤の構成として $\gamma 2 \leq 55$ とすることを挙げている。この第二の発明と第一の発明を組み合わせると、現像剤のトナー濃度余裕度が向上し、高トナー濃度域でも安定した摩擦帯

電性を発揮するようになる。

【0009】以上からも分かるように、本発明の現像剤は従来品と異なる特別な材料で形成させる必要は全くない。

【0010】

【発明の実施の形態】次に本発明のトナーに用いられる材料について詳細に説明する。本発明に使用される結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体が挙げられる。

【0011】又下記の樹脂を混合して使用することもできる。ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニールブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられる。

【0012】又特に圧力定着用上好適な結着樹脂としては下記のものを挙げることができ、混合して使用できる。ポリオレフィン（低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化ポリエチレンポリ4弗化エチレン）、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体（モノマー比5～30：95～70）、オレフィン共重合体（エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂）、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂がある。

*

トナーA

ポリエステル樹脂

*【0013】更に本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物などが挙げられる。これらの強磁性体は平均粒径が0.1～2 μ m程度のが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20～200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40～150重量部である。

【0014】又本発明に用いられるトナーに含有される帯電制御剤は、従来公知の帯電制御剤を用いることもできる。負帯電制御剤としては、含フッ素四級アンモニウム塩化物、モノアゾ染料の金属塩、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属錯体、サリチル酸誘導体の金属錯体等が挙げられる。

【0015】又本発明に用いられるトナーに含有される離型剤としては、モンタン系ワックス、酸化ライスワックス、固形シリコンワニス、高級脂肪酸高級アルコールおよび低分子量ポリプロピレンワックス等の従来公知のいかなる離型剤を単独あるいは組み合わせで使用できる。特に脱遊離脂肪型カルナウバワックスが今回の組み合わせで最もその効果が大きいことから好ましい。カルナウバワックスとしては、微結晶のものが良く、酸価が5以下であり、トナーバインダー中に分散した時の粒子径が1 μ m以下の粒径であるものが好ましい。トナー中への添加量は1～20重量%、より好ましくは3～10重量%が良い。

【0016】又本発明のトナーは、必要に応じて添加物を混合してもよい。添加物としては例えばテフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤あるいは酸化セリウム、炭化珪素等の研磨剤、あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウムなどの流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤、あるいは低分子量ポリオレフィンなどの定着助剤等がある。

【0017】着色剤としては、トナー用として公知のものがすべて使用できる。黒色の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等が使用できる。

【0018】【実施例】次に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。なお、以下の部は重量部を示しており、画像濃度の測定はマクベス濃度計で行ったものである。

5

スチレンメチルアクリレート

カーボンブラック (個数平均 $0.05\mu\text{m}$)

低分子量ポリプロピレン

含クロムアゾ化合物

6

20部

5部

5部

1部

をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸式押出し機で熔融混練し冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して本発明の粒度分布となるように2~16 μm を選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。*10

*重量平均粒径7.15 μm であった。この粒子に、外添剤としてR976 (アエロジル製シリカ微粒子) 0.5部とT805 (アエロジル製チタニア微粒子) 0.5部をヘンシェルミキサーで混合し、ブラックトナーとした。このブラックトナーの粒度分布を表1に示す。

【表1】

サイズ / μm	個数分布 (%)	体積分布 (%)
1.26~1.59		
1.59~2.00		
2.00~2.52	0.80	0.02
2.52~3.17	1.07	0.07
3.17~4.00	5.18	1.87
4.00~5.04	23.95	13.45
5.04~6.35	34.39	31.75
6.35~8.00	25.36	35.20
8.00~10.1	8.47	14.51
10.1~12.7	0.77	2.65
12.7~16.0	0.02	0.19
16.0~20.2		0.10
20.2~25.4		
25.4~32.0		

更に、このトナーのMnは2.630であった。

【0019】トナーB

トナーAの粉碎、分級条件だけを変えて、重量平均粒径

5.70 μm のトナーBを得た。トナーBの粒度分布を表2に示す。

【表2】

サイズ / μm	個数分布 (%)	体積分布 (%)
1.26 ~ 1.59		
1.59 ~ 2.00		
2.00 ~ 2.52	6.82	0.68
2.52 ~ 3.17	11.30	2.26
3.17 ~ 4.00	23.04	9.23
4.00 ~ 5.04	29.01	23.25
5.04 ~ 6.35	21.70	34.77
6.35 ~ 8.00	7.12	22.81
8.00 ~ 10.1	0.95	6.09
10.1 ~ 12.7	0.06	0.73
12.7 ~ 16.0	0.01	0.17
16.0 ~ 20.2		
20.2 ~ 25.4		
25.4 ~ 32.0		

【0020】

キャリア1

芯材1

5000部

ジメチルシリコーンレジン

90部

γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン9部

導電性カーボンブラック

10部

上記材料を流動床内の回転式底板ディスクを高速回転させて、旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材*

*上に塗布した。得られたキャリアを電気炉で1時間加熱し、キャリア1を得た。

【0021】

キャリア2

芯材1

5000部

ジメチルシリコーンレジン

100部

γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン10部

導電性カーボンブラック

11部

上記材料を流動床内の回転式底板ディスクを高速回転させて、旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置を使用して、当該コート液を上述のキャリア芯材上に塗布した。得られたキャリアを電気炉で1時間加熱

し、キャリア2を得た。得られたキャリアの特性を表3に示す。

【0022】

【表3】

	見掛け密度 g/cc	流動度 s/50g	マイクロトラック 粒度分布								平均 粒径 μm
			+125	~88	~62	~44	~31	~22	~16	~16	
芯材1	2.60	24.8	0.3	14.6	32.7	35.8	15.5	1.2			60.3
芯材2	2.32	29.9		0.4	11.5	27.9	33.8	19.8	6.6		40.1

	電気特性			磁気特性				
	抵抗 Ωcm			飽和磁化	$\sigma 1000$	$\sigma 500$	残留磁化	保持力
	100V	500V	1000V	e mu/g	e mu/g	e mu/g	G	Oe
芯材1	1.9E+08			65.0	51.0	36.0	90.0	20.0
芯材2	6.3E+06			93.0	81.0	63.0	90.0	12.0

【0023】実施例1～3、比較例1、2
表4記載のように、トナーとキャリアを組合わせて二成分現像剤とした。該二成分現像剤を（株）リコー製IMAGIOMF-4570改造機にセットし、トナー濃度センサーを優先させて初期Tcのまま安定するように設*

* 定した。この状態で、100、000枚の耐久性試験を実施し、その後の画像濃度とカプリの評価を行い、表4にまとめて記載した。

【表4】

	トナー			キャリア			現像剤		画像品質 (100枚)	
	NAME	$\rho 1$	$\gamma 1$	NAME	$\rho 2$	$\gamma 2$	TC	α	画像濃度	カプリアンク
			μm			μm	Wt%			
実施例1	A	1.12	7.15	1	5.0	60	6	0.60	1.39	4
実施例2	B	1.10	5.70	1	5.0	60	4	0.50	1.33	4.5
実施例3	B	1.10	5.70	2	5.0	40	6	0.51	1.47	5
比較例1	A	1.12	7.15	1	5.0	60	9	0.93	0.93	2.5
比較例2	A	1.12	7.15	1	5.0	60	2	0.19	0.19	5

【0024】

【発明の効果】請求項1の、表面に微粒子を付着させた黒色トナーとキャリアで構成され該トナーの数平均分子量が3,000以下であり、該トナーと該キャリアの濃度、比重及び重量平均粒径から下記式(1)で計算される α *

$$\alpha = [Tc / (100 - Tc)] (\rho 2 / \rho 1) (\gamma 2 / 4 \gamma 1) \quad (1)$$

[但し、Tcはトナー濃度(重量%)を、 $\rho 1$ はトナーの真比重を、 $\rho 2$ はキャリアの真比重を、 $\gamma 1$ はトナーの重量平均粒径(μm)を、 $\gamma 2$ はキャリアの重量平均粒径(μm)を表している]

【0025】請求項2の、 $\gamma 2 \leq 55$ であることを特徴★

30※値が0.35～0.80であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤によれば、優れた摩擦帯電の安定性を示し、現像剤担持体汚染がなく、安定した画像品質が得られる現像剤得られる。

★とする請求項1に記載する静電荷像現像用現像剤によれば、この請求項2の発明と請求項1の発明を組み合わせると、現像剤のトナー濃度余裕度が向上し、高トナー濃度域でも安定した摩擦帯電性を発揮するようになる。

フロントページの続き

(72)発明者 八木 慎一郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 樋口 博人
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(7)

特開2002-268267

(72)発明者 長谷川 久美
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 杉山 明美
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA00 DA10 EA05 EA06